EXPOSÉ DES TITRES

ET

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

G. BOUCHARDAT

PARIS
ANCIENNE LIBRAIRIE GERMER BAILLIÈRE ET Cie
FÉLIX ALCAN, ÉDITEUR
108, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 108

1892

GRADES ET SERVICES UNIVERSITAIRES

Docteur en médecine, 5 avril 1869.
Docteur ès sciences physiques, 19 juillet 1872.
Pharmacien de 1re classe, 21 juin 1873.
Agrégé de la Faculté de médecine, 1873.
Agrégé de l'École supérieure de pharmacie, 1874.
Préparateur de chimie à la Faculté de médecine, décembre 1867 à juillet 1869.
Préparateur de chimie au Collège de France, juillet 1869 à novembre 1874.
Chargé du cours de minéralogie et d'hydrologie à l'École de pharmacie depuis l'année 1877, 17 mai.
Professeur d'hydrologie et de minéralogie à l'École supérieure de pharmacie, janvier 1882.
Membre de l'Académie de médecine, 1882.
Officier de l'Instruction publique, décembre 1887.
Membre du Conseil d'hygiène publique et de salubrité du département de la Seine, 1890.
Lauréat de l'Institut, prix Jecker, 1874 (partie).

Enseignement :

Leçons faites au Collège de France, 2e semestre 1873. Sur les matières sucrées.

Leçons de chimie organique (cours complémentaire) faites pendant le semestre d'été 1875 à la Faculté de médecine de Paris.

Leçons de minéralogie et d'hydrologie, faites à l'École supérieure de pharmacie, 1877-1891.

Suite du cours de chimie à la Faculté de médecine, années 1879 et 1880, en remplacement de M. le professeur Wurtz.

Leçons faites au Collège de France, 2e semestre 1886-1887, en remplacement de M. le professeur Berthelot.

EXPOSÉ DES TITRES

ET

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DU Dr G. BOUCHARDAT

MÉMOIRES ORIGINAUX

I. — Faits pour servir à l'histoire de l'urée.

(Thèse pour obtenir le grade de docteur en médecine. Paris, avril 1869.)

L'auteur a cherché dans ce travail à bien établir la fonction chimique de l'urée, à savoir d'être un amide de l'acide carbonique. Les recherches ont été appuyées par des expériences synthétiques, par des expériences analytiques.

Il a fait réagir le gaz chloroxycarbonique sur le gaz ammoniac et confirmé la production de l'urée, qui avait déjà été observée par M. Natanson. Mais en même temps il a constaté la formation de plusieurs autres substances azotées et en particulier de l'acide mélanurique, $C^6H^4Az^4O^4$, que l'on considère également comme un amide de l'acide carbonique. D'autre part, en faisant agir à une température modérée, à 100 degrés, les acides, l'acide

nitrique, l'acide oxalique, l'acide formique, et même un acide peu énergique, l'acide acétique étendu, il a opéré la transformation de l'urée en carbonate d'ammoniaque, en fixant sur cette substance les éléments de l'eau.

C'est ainsi qu'il suffit de maintenir pendant un temps suffisamment prolongé et à la température de 100 degrés les dissolutions étendues d'azotate d'urée. Par l'évaporation on n'a plus recueilli qu'un mélange d'urée libre et de nitrate d'ammoniaque, l'urée a été détruite tant que l'acide nitrique du nitrate n'a pas été saturé par l'ammoniaque qui se forme simultanément. On peut arriver à déterminer la transformation de la moitié de l'urée combinée à l'acide.

Les mêmes phénomènes s'observent avec l'oxalate d'urée.

Indépendamment des phénomènes de décomposition que l'on produit à l'aide de l'acide acétique étendu, l'auteur a observé, en employant l'urée desséchée et de l'acide acétique cristallisable du commerce, la production d'une véritable combinaison se formant avec une notable élévation de température et résultant de l'union d'une molécule d'urée avec deux molécules d'acide et une molécule d'eau. C'est le premier exemple connu de la combinaison de l'urée avec deux molécules d'un acide monobasique tel que l'acide acétique, combinaison détruite en partie par l'eau.

L'auteur s'est occupé de l'action de la chaleur et de divers autres agents sur les principales combinaisons salines de l'urée; il a remarqué que l'hydrogène naissant produit par le zinc ou le fer au contact de l'eau acidulée exerce une action remarquable sur les dissolutions de nitrate d'urée; l'urée est entièrement détruite en azote, acide carbonique et eau. L'action réductrice se porte tout entière sur l'acide nitrique, le transforme en composés nitreux qui ne peuvent exister en présence de l'urée et oxydent totalement cette substance.

On a utilisé cette propriété pour instituer un procédé nouveau de dosage de l'urée, consistant à faire absorber par la potasse l'acide carbonique produit dans cette réaction et à déterminer le poids de cet acide. Les gaz dégagés ne renferment que de l'hydrogène et un peu de bioxyde d'azote que l'on retient par une solution de protosulfate de fer.

II. — **Synthèse de la guanidine.**

(Comptes rendus Acad. sciences, t. LXIX, p. 961, 1869, Bull. Soc. chim., t. XIX, p. 340).

En reprenant l'étude de l'action du gaz chloroxycarbonique sur le gaz ammoniac sec, on reconnaît que l'urée et l'acide mélanurique ne sont pas les seuls produits de la réaction. On a pu isoler des produits de la réaction le chlorydrate d'une base énergique, la guanidine, $C^2H^5Az^3$, obtenue déjà par l'oxydation de la guanine, et l'acide cyanurique. Le mode unique de formation de ces nombreuses substances établit les relations intimes qui existent entre elles, et qui doivent les faire considérer toutes comme de véritables amides de l'acide carbonique. Cette manière de voir est confirmée en particulier par la très facile transformation au contact de l'eau des sels de guanidine en urée et sel ammoniacal, transformation que l'on a constamment observée, lorsque l'on évapore des solutions de sels de guanidine.

III. — **Reproduction artificielle de la dulcite.**

(Comptes rendus, t. LXXIII, p. 199, 1871. Bull. Soc. chim., t. XIII, p. 340.)

On fait réagir l'amagalme de sodium peu riche à 2 pour 100 au plus sur des solutions étendues de galactose ou glucose provenant de l'action des acides étendus sur le sucre de lait.

On détermine la fixation directe de deux équivalents d'hydrogène sur la molécule de galactose, réaction analogue à celle réalisée par Linnemann sur la dextrose et qui lui avait donné de la mannite et l'on opère sa transformation en un composé possédant les propriétés et la composition $C^{12}H^{14}O^{12}$ de la dulcite, substance qui se rencontre dans divers sucs naturels et en particulier dans la manne de Madagascar, qui est de la dulcite presque pure.

L'identité des deux substances, la dulcite naturelle et le produit d'hydrogénation de la galactose, a été établie par la parfaite concordance de toutes les propriétés physiques : absence de pouvoir rotatoire, même solubilité dans les divers véhicules et surtout par la forme cristalline qui est la même. Il en est de même des propriétés chimiques.

Cette réaction rattache, par des liens intimes, ces trois substances, dulcite, galactose et sucre de lait ; elle établit que les deux dernières sont des dérivés de la dulcite et que la galactose est bien un glucose ou une substance jouant à la fois le rôle d'un aldéhyde monoatomique et d'un alcool pentatomique.

IV. — **Sur la présence du sucre de lait dans les sucs végétaux.**

(Bull. Soc. chim., t. XVI, p. 36, juillet 1871. Comptes rendus, t. LXXIII, p. 462, 1871.)

Jusqu'à ce jour on avait considéré la lactose ou sucre de lait comme une substance exclusivement produite par le règne animal ; on ne l'avait rencontrée que dans le lait, c'est-à-dire dans un liquide de sécrétion transitoire.

Tous les autres liquides animaux, les urines, le sang, etc., ne contenant pas cette matière sucrée, mais seulement du glucose, on était tenté de considérer la lactose comme une substance caractéristique spéciale à la fonction de lactation.

L'auteur a combattu cette opinion en séparant la matière sucrée extraite de la sève du sapotillier (arbre des Antilles), en deux saccharoses, les plus importants, le sucre de canne et le sucre de lait.

Les propriétés de la lactose du sapotillier se confondent avec celles du sucre de lait ; même forme cristalline et même grandeur des angles des cristaux, même point de fusion, même solubilité dans l'eau, même pouvoir rotatoire moléculaire ; enfin, cette substance fournit de l'acide mucique quand on l'oxyde par l'acide nitrique étendu. Grâce à l'obligeance du savant professeur d'histoire naturelle de l'École de médecine, M. Baillon, l'auteur a pu examiner le suc donné par un fruit de sapotillier et y constater de même la présence d'une matière sucrée, possédant les réactions du sucre de lait et donnant à l'oxydation de l'acide mucique. Toutefois, dans ce dernier cas, l'auteur émet certaines réserves ; la matière sucrée était trop peu abondante pour être bien isolée, et l'acide mucique pouvait provenir de l'oxydation de matières gommeuses. Néanmoins, M. Bouchardat a démontré pour la première fois la présence du sucre de lait dans un suc végétal en le retirant cristallisé du suc de sapotillier. Braconnot avait bien annoncé que les glands renfermaient du sucre de lait, mais depuis on a reconnu que cette substance était différente. C'est de la quercite, $C^{12}H^{12}O^{10}$.

2

V. — Transformation des glucoses en alcools monoatomiques et hexatomiques.

(Comptes rendus, t. LXXIII, p. 1008, 1871. Bull. Soc. chim., t. XVI, p. 38, juillet 1871.)

Dans ce mémoire on a étudié l'action de l'hydrogène naissant fourni par l'amalgame de sodium sur les matières sucrées les plus importantes en solutions ayant le glucose, la lactose ou sucre de lait, la lactose modifiée par les acides, le sucre de canne, et réalisé la transformation, déjà opérée par Linnebmann, du glucose en mannite, de la galactose en dulcite en fixant deux équivalents d'hydrogène sur la molécule des glucoses, de la lactose modifiée par les acides et de la lactose proprement dite en mannite et en dulcite.

Mais en brusquant la réaction, c'est-à-dire en employant de l'amalgame de sodium plus concentré, on a transformé simultanément une proportion notable de ces matières sucrées en alcools monoatomiques, l'alcool ordinaire, l'alcool isopropylique $C^6H^8O^2$, et un alcool isohexylique $C^{12}H^{14}O^2$ particulier. On a ainsi réalisé une transformation tout artificielle des sucres en alcool véritable, qui n'avait été opérée jusqu'à ce jour que par l'intermédiaire de matières organisées ou de ferments.

VI. — Sur les éthers acétiques de la dulcite et de la dulcitane.

(Comptes rendus, t. LXXIV, p. 665, 1872. Bull. Soc. chim., t. XVII, p. 197, mars 1872.)

Dans ce mémoire, on décrit un grand nombre de combinaisons nouvelles formées par l'action soit de l'acide acétique, soit

de l'acide acétique anhydre ou du chlorure acétique sur la dulcite.

On constate que les corps qui prennent naissance ainsi ne sont pas uniquement formés par des éthers acétiques de la dulcite, alcool hexatomique, mais que les produits de réaction renferment également des composés qui correspondent à des éthers d'un nouveau corps, la dulcitane, premier anhydride de la dulcite $C^{12}H^{12}O^{10}$ et qui joue le rôle d'un alcool tétratomique.

Les premières régénèrent de la dulcite par la saponification, les secondes régénèrent de la dulcitane et non de la dulcite. Enfin, l'auteur a constaté que les éthers de la dulcitane possèdent le pouvoir rotatoire, la dulcite ne manifestant pas elle-même d'action sensible sur le plan de polarisation d'un faisceau lumineux polarisé, cela vraisemblablement par suite de la faible solubilité de la dulcite dans l'eau.

VII. — Transformation de l'acétone en hydrure de dipropylène.

(Comptes rendus, t. LXXIV, p. 809. Bull. Soc. chim., t. XVII, p. 197.)

L'acétone traitée par l'amalgame de sodium se transforme en alcool isopropylique et en une substance, la pinacone, contenant douze équivalents de carbone dans sa molécule; mais cette matière traitée par des agents énergiques se dédouble et reproduit les dérivés de l'acétone.

L'auteur, en traitant la pinacone par l'acide iodhydrique concentré, a formé diverses substances renfermant toutes douze équivalents de carbone.

Il a ainsi formé un composé, le dipropylène iodé $C^{12}H^{11}I$, qui, traité convenablement par les réactifs, a pu fournir le dipro-

pylène $C^{12}H^{12}$, son bromure $C^{12}H^{12}Br^2$ et le bromure de dipropylène bibromé $C^{12}H^{10}Br^4$, corps parfaitement cristallisé.

Enfin, par l'action de l'acide iodhydrique très concentré, le dipropylène iodé se transforme à 250 degrés en carbure d'hydrogène saturé, l'hydrure de dipropylène $C^{12}H^{14}$, isomérique et non identique avec le carbure $C^{12}H^{14}$ retiré du pétrole.

Par cette série de transformations on établit, d'une façon définitive, que la pinacone doit être rattachée à un carbure générateur renfermant deux fois plus de carbure que l'acétone, et, par conséquent, que la réaction qui lui a donné naissance constitue une véritable synthèse. Cette manière de voir a été confirmée depuis par les belles recherches de M. Friedel sur la pinacone. Cette étude se rattache indirectement à l'étude des sucres que l'on peut actuellement, après les recherches de M. Fischer et celles de M. Grimaux, considérer comme dérivant de deux molécules d'aldéhyde glycérique. Elle avait été entreprise dans le but de commencer à établir ce point.

VIII. — **Sur une nouvelle classe de combinaisons de la dulcite avec les hydracides.**

(Comptes rendus, t. LXXIV, p. 866, 1872.)

Dans ce mémoire, l'auteur constate que la dulcite se dissout abondamment à froid et avec dégagement de chaleur dans les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique saturés. Du jour au lendemain il se sépare du liquide de volumineux cristaux formés par l'union d'une molécule de dulcite avec une molécule d'acide et trois molécules d'eau. L'eau détruit immédiatement ces composés; ils se décomposent de même par la simple exposition à l'air; l'acide se volatilisant, la dulcite reste inaltérée. Les dissolutions concentrées du chlorhydrate de

dulcite par départ progressif de l'acide à la température ordinaire donnent des cristaux volumineux de dulcite, alors que les solutions aqueuses fournissent par refroidissement de petits cristaux grenus.

L'auteur compare ces combinaisons qui n'ont pas d'analogue en chimie organique, qui perdent spontanément leur acide quand on les place dans une atmosphère illimitée et qui sont détruites par l'eau, aux combinaisons cristallisées des sucres et des chlorures, bromures et iodures alcalins.

IX. — **Combinaisons neutres de la dulcite avec les hydracides.**

(Bull. Soc. chim., t. XVII, p. 391 et 433, mai 1872.)

En chauffant à 100 degrés les dissolutions de dulcite dans les hydracides au maximum de concentration, l'acide chlorhydrique et l'acide bromhydrique, on obtient une série de composés neutres, inaltérables à l'air, différents des composés précédents et qui sont de véritables éthers de la dulcite ou de la dulcitane.

Les combinaisons principales formées par l'acide chlorhydrique sont la dulcite dichlorhydrique $C^{12}H^{12}O^{8}Cl^{2}$, et la dulcitane monochlorhydrique $C^{12}H^{9}O^{8}Cl$.

Le premier de ces composés traité par l'eau bouillante ou par les alcalis commence par perdre la moitié de son acide en se transformant en dulcitane monochlorhydrique beaucoup plus soluble; cette dernière ne tarde pas à se détruire elle-même en donnant de la dulcitane, une molécule d'eau venant prendre la place du second équivalent d'hydracide.

L'auteur fait ressortir l'analogie remarquable qui existe entre ces combinaisons, la dulcite dichlorhydrique et la dulcitane

monochlorhydrique et les combinaisons correspondantes de la glycérine, la glycérine dichlorhydrique et le glycide monochlorhydrique, toutes les réactions de ces différentes matières étant calquées sur un même moule. La similitude des réactions entre la glycérine, alcool triatonique, et les alcools hexatomiques, dulcite et mannite, qui avait été signalée par la mannite par M. Berthelot, ressort plui nettement encore des expériences précédentes en s'appuyant sur des preuves nouvelles et décisives.

X. — Sur une base organique artificielle dérivée des sucres.

(Comptes rendus, t. LXXIV, p. 866, 1872. Bull. Soc. chim., t. XVII, p. 339, juin 1872.)

En faisant agir à 100 degrés l'ammoniaque en solution alcoolique sur les diverses combinaisons neutres que la dulcite forme avec l'acide chlorhydrique ou l'acide bromhydrique, l'auteur prépare un corps doué de propriétés basiques énergiques, déplaçant l'ammoniaque et ses combinaisons et formant avec les acides des sels bien définis et cristallisés.

Cette base, la dulcitammine, se rapproche par sa complexité des alcaloïdes naturels.

XI. — Sur les dérivés benzoïques de la dulcite.

(Bull. Soc. chim., t. XVIII, p. 115, août 1872.)

Dans ce mémoire on fait connaître plusieurs combinaisons d'acide benzoïque et de dulcite. Ces combinaisons sont obtenues par des procédés analogues à ceux que l'auteur a employés pour

préparer les éthers acétiques de la dulcite; ces corps possèdent d'ailleurs des propriétés très voisines de ces premiers produits, ce sont de véritables éthers de la dulcite et de la dulcitane.

XII. — Recherches sur la dulcite et les sucres en général.

(Thèse pour le doctorat ès sciences, Paris, juillet 1872. Ann. chim. et phys., 4e série, t. XXVII, p. 68, septembre 1872, 2e partie. Ibid., p. 145, octobre 1872.)

Ce mémoire comprend le résumé des précédents mémoires; il renferme en outre de nombreuses recherches inédites et la description d'un certain nombre de substances nouvelles, en particulier des dérivés nitriques de la dulcite et des dulcites chlorhydrique et bromhydrique. Indépendamment des résultats précédents, l'auteur insiste sur la structure des matières sucrées, qui, d'après ses expériences, sont formées de deux molécules propyliques soudées, ainsi qu'il ressort de la transformation des glucoses en alcool isopropylique et de la transformation de l'acétone ou aldéhyde isopropylique en un carbure d'hydrogène $C^{12}H^{14}$, qui, d'après ses expériences, est identique avec celui qu'on obtient en traitant la mannite et la dulcite par l'acide iodhydrique à la température de 270 degrés.

L'auteur a déterminé la constitution du sucre de lait en montrant que cette substance pure ou modifiée par les acides engendre, en fixant de l'hydrogène, à la fois de la dulcite et de la mannite, tandis que la galactose ne reproduit que de la dulcite ; il en résulte donc que le sucre de lait est une sorte d'éther mixte résultant de l'union de deux glucoses différents tous deux, cristallins et dextrogyres. Enfin, il résulte de l'ensemble de ce travail que tous les glucoses connus sont à la fois des alcools pentatomiques et des aldéhydes monoatomiques.

Dans la seconde partie de ce mémoire, l'auteur montre par la comparaison des résultats qu'il a obtenus que les éthers de la dulcite appartiennent à deux séries, les uns étant les éthers de la dulcite, les seconds les éthers de la dulcitane ; les premiers régénérant de la dulcite par la saponification ; les seconds de la dulcitane. De plus, il est difficile, en faisant agir le même réactif, de transformer un éther d'une série en éther de la seconde, l'éther une fois formé possédant une très grande stabilité.

XIII. — Sur les combinaisons neutres de la mannite avec les hydracides.

(Comptes rendus, t. LXXV, p. 1187, novembre 1872. Bull. Soc. chim., t. XIX, p. 199, mars 1873.)

L'auteur obtient ces composés par les mêmes procédés qui lui ont servi à former les combinaisons correspondantes de la dulcite ; ces substances possèdent, d'ailleurs, des propriétés voisines ; elles s'en distinguent surtout parce qu'elles agissent toutes énergiquement sur la lumière polarisée.

XIV. — Sur le pouvoir rotatoire moléculaire de la quinine et de la cinchonine.

(Bull. Soc. chim., t. XX, p. 15, juillet 1873.)

L'auteur a repris avec le plus grand soin la détermination du pouvoir moléculaire de ces deux importants alcalis naturels. Il a observé que la grandeur du pouvoir rotatoire de la cinchonine variait suivant que l'on combinait cette substance avec des acides différents. Sa dilution a une influence sensible ; ainsi, le

pouvoir rotatoire de la cinchonine dans l'acide chlorhydrique, qui est de + 247 degrés pour une solution renfermant 10 pour 100 d'alcali, devient égal à + 261 degrés dans les solutions renfermant 1/2 pour 100 d'alcali. Le pouvoir rotatoire varie peu dans les solutions de cinchonine dans l'acide sulfurique, il est constant pour les solutions de quinine dans le même acide.

L'auteur a, de plus, constaté que ces solutions salines ne changeaient pas de pouvoir rotatoire quand on les exposait à une vive lumière, même pendant plusieurs mois. La lumière seule paraît insuffisante pour modifier ces substances qui, sous les influences combinées des acides et de la chaleur, se modifient si complètement. La cinchonine sublimée à 350 degrés conserve toutes ses propriétés et ses caractères optiques.

XV. — **De la mannite et de ses éthers.**

(Thèse pour obtenir le titre de pharmacien, Paris, juin 1873.)

L'auteur décrit, dans ce mémoire, un nombre considérable de dérivés nouveaux de la mannite, comparables à ceux de la dulcite, composés de même formule, de propriétés voisines, mais cependant distinctes, et appartenant comme eux à deux séries d'éthers. Il s'est principalement attaché à faire voir que ces éthers possèdent tous le pouvoir rotatoire, tantôt à gauche, tantôt à droite. Il a constaté, pour l'un d'eux, la mannite dichlorhydrique, qu'en même temps que le pouvoir rotatoire apparaissait on constatait d'une autre part la dissymétrie moléculaire. Cette substance présente des facettes hémiédriques plagièdres.

Enfin, en calculant le pouvoir rotatoire de la mannite dans ses combinaisons actives, on trouve les nombres les plus dissemblables, variant de — 4°,5 à + 105 degrés, tandis que le composé

naturel a un pouvoir rotatoire sensiblement nul, soit qu'on l'extraie de la manne, soit qu'on le prépare avec le glucose de pouvoir rotatoire égal à $+ 57°,6$ ou le sucre de canne interverti lévogyre, ou bien encore le sucre de lait dextrogyre.

XVI. — **Sur les alcools contenus dans les eaux sûres des amidonniers et dans les produits de la fermentation butyrique des glucoses.**

(Comptes rendus, t. LXXVIII, p. 1145, avril 1874.)

L'auteur a examiné les produits qui se forment dans diverses fermentations des sucres s'accomplissant à l'aide d'organismes différents de la levure de bière qui n'ont pu être déterminés. J'ai constaté que l'alcool de l'eau sûre des amidonniers est formé pour un quart d'alcool ordinaire, moitié d'un alcool propylique normal inactif, le reste étant de l'alcool butylique ordinaire de fermentation.

L'alcool qui se forme pendant la fermentation butyrique des sucres, fermentation accompagnée d'un dégagement d'hydrogène, et qui forme, d'après M. Berthelot, une proportion notable des produits de la transformation du glucose, présente, d'après l'analyse de l'auteur, une composition analogue à la précédente.

Il a insisté sur deux points : le premier, que l'alcool propylique normal formé dans les conditions précédentes n'a pas d'action sur la lumière polarisée, ce qui en fait un isomère de celui que l'on rencontre en petite quantité dans les résidus des eaux-de-vie de marc, ou ce qui tend peut-être à montrer que l'alcool propylique de fermentation ne doit son activité qu'à la présence de petites quantités d'alcool amylique actif.

En second lieu, il a fait remarquer que cet alcool propylique, produit le plus abondant, est simplement isomérique avec

l'alcool isopropylique; produit volatil également le plus abondant de l'hydrogénation des sucres; les milieux dans lesquels les deux alcools prennent naissance étant des milieux réducteurs et où l'on constate un dégagement constant d'hydrogène libre.

De plus, le mélange d'alcool propylique normal et d'alcool butylique se comporte vis-à-vis des solutions concentrées de chlorure de calcium comme l'alcool isopropylique pur. Ce mélange se dissout à froid dans la solution saline, puis s'en sépare par une élévation convenable de température.

XVII. — **Sur le pouvoir rotatoire de la mannite.**

(Comptes rendus, t. LXXX, p. 120.)

M. Vignon avait constaté que la mannite, dont les solutions aqueuses n'exercent pas d'action sensible sur la lumière polarisée, prenait, lorsqu'elle est dissoute en présence de borax ou d'acide borique, un pouvoir rotatoire considérable, et en appliquant aux mélanges de borax et de mannite la formule donnée pour calculer le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique dissous en présence d'acide borique, il en avait conclu pour la mannite l'existence d'un faible pouvoir rotatoire lévogyre.

M. Bouchardat a constaté alors que non seulement le borax, mais aussi les autres borates solubles donnent avec la mannite des solutions actives. Certains borates insolubles se dissolvent à la faveur de la mannite, mais toutes ces solutions renferment en réalité de véritables combinaisons de la mannite, dont il est très difficile et même impossible d'extraire celle-ci; elles entrent donc dans le cas des éthers de la mannite qui ont tous le pouvoir rotatoire.

Enfin les alcalis caustiques ajoutés aux solutions de mannite leur communiquent le pouvoir rotatoire mais lévogyre.

Il restait donc à rechercher si la mannite avait réellement en solution aqueuse le pouvoir rotatoire. C'est ce que l'auteur a pu constater en se servant de solutions sursaturées et sous une épaisseur de 3 mètres. Ce pouvoir rotatoire est très faible, ainsi qu'on devait s'y attendre, et dextrogyre, c'est-à-dire de sens opposé à celui que M. Vignon avait déduit de l'examen des composés de mannite et de borax.

XVIII. — **Études sur la mannite.**

(Ann. chim. et phys., 5e série, t. VI.)

Dans ce mémoire sont décrits un grand nombre d'éthers nouveaux de la mannite et de la mannitane. Un certain nombre cristallisent et leur forme cristalline a été déterminée. L'auteur a constaté que le premier produit de déshydratation de la mannite ou mannitane n'était pas un corps unique, mais un mélange de plusieurs mannitanes de pouvoirs rotatoires différents dont l'une cristallise parfaitement dans le système clinorhombique. Enfin, on a montré qu'il n'existe aucune relation simple entre le pouvoir rotatoire de la mannite et ceux de ses dérivés.

XIX. — **Sur les produits de distillation du caoutchouc.**

(Bull. Soc. chim., t. XXIV, p. 108.)

L'auteur a établi que tous les carbures qui prennent naissance dans la distillation du caoutchouc et le caoutchouc lui-même sont des polymères d'un carbure primitif $C^{10}H^8$, l'isoprène, le plus

volatil des carbures obtenus dans cette distillation et déjà obtenu et étudié par Greville Williams.

Le plus abondant des carbures provenant de cette distillation est la caoutchine, $C^{20}H^{16} = 2 \times C^{10}H^{8}$, de même composition que l'essence de térébenthine, d'odeur citronnée. On a établi qu'elle en différait en ce qu'elle n'avait pas de pouvoir rotatoire, en ce que son point d'ébullition était plus élevé de 20 degrés, et enfin parce que traitée par l'acide chlorhydrique sec elle absorbe le gaz en donnant un mélange de monochlorhydrate liquide et de dichlorhydrate que l'on a pu faire cristalliser et qui est identique par ses propriétés physiques avec le dichlorhydrate d'essence de citron ou de térébenthine. Il ne se forme pas trace de camphre artificiel. Ce composé est donc très voisin de l'isotérébenthène, essence de térébenthine qui a subi l'action d'une chaleur élevée, et du terpilène, ou carbure régénéré du dichlorhydrate; il est vraisemblablement identique à ce dernier de la famille également du citrène, qui donne directement du dichlorhydrate et pas de camphre artificiel.

Ce carbure ne se transforme pas en térébène par l'action de l'acide sulfurique, mais donne des polymères particuliers en même temps qu'il y a production de cymène.

XX. — **Sur la synthèse d'un terpilène.**

(Comptes rendus, t. LXXX, p. 1466. Bull. Soc. chim., t. XXIV, p. 111.)

L'isoprène $C^{10}H^{8}$, le plus volatil des produits de la distillation du caoutchouc, soumis en vases scellés à une température de 260 degrés pendant plusieurs heures, se transforme en grande partie en polymères sans qu'il y ait de gaz produits. Le volume occupé par le liquide dans les tubes diminue notablement.

Le plus abondant de ces polymères est un composé de formule

$C^{20}H^{16}$, donnant avec l'acide chlorhydrique d'abord un monochlorhydrate liquide, puis, en prolongeant l'action, un dichlorhydrate solide identique ou tout au moins isomorphe avec le dichlorhydrate de caoutchine qui en détermine la cristallisation dans les mélanges complexes qui le maintiennent liquide. Ce carbure bout à 178 degrés, c'est-à-dire à 20 degrés environ au-dessus de l'essence de térébenthine; il possède une odeur citronnée différente; enfin toutes ses autres propriétés le rapprochent de l'isotérébenthène et du terpilène, ou carbure régénéré par le sodium du dichlorhydrate d'essence de térébenthine ou du chlorhydrate de citrène.

XXI.— Sur le pouvoir rotatoire de la mannite.

(Comptes rendus, t. LXXXIV, p. 34.)

L'auteur établit l'identité de la mannite préparée par synthèse au moyen des divers glucoses et principalement du sucre interverti et de l'amalgame de sodium, par l'étude des propriétés optiques des dérivés éthérés de ces mannites et aussi par l'examen des éthers hexacétiques qui en proviennent et qui cristallisent tous de la même façon dans le système orthorhombique et sous les mêmes formes.

De plus, l'auteur confirme l'existence du pouvoir rotatoire dans la mannite, fait nié depuis par MM. Muntz et Aubin, mais qui résulte même des déterminations faites par ces auteurs.

XXII. — Sur la transformation du valérylène en terpilène.

(Comptes rendus, t. LXXXVII, p. 654.)

En soumettant le valérylène $C^{10}H^{8}$, carbure d'hydrogène préparé avec l'alcool amylique, à une température de 250 degrés pendant plusieurs heures, on transforme ce corps en polymères de même que l'isoprène.

Le plus abondant de ces carbures distille vers 180 degrés et possède la composition de l'essence de térébenthine.

Il se combine directement avec l'acide chlorhydrique gazeux et finit par donner un dichlorhydrate, mais qui reste liquide et qui n'abandonne de cristaux qu'en très petite quantité. Les cristaux ont d'ailleurs la même composition que le liquide.

Le carbure ainsi formé paraît donc être un mélange de deux ou plusieurs carbures de la même famille que le terpilène, l'un d'eux étant identique avec le terpilène ou tout au moins donnant un dichlorhydrate identique.

XXIII. — Sur l'hydrate de caoutchine et de diisoprène.

(Comptes rendus de l'Académie des sciences.)

La caoutchine de Greville Williams, $C^{20}H^{16}$, bouillant vers 178 degrés, a été traitée par le mélange de Wiggers, alcool et acide nitrique, pendant plusieurs mois. Le liquide résultant par évaporation a laissé déposer un corps solide, qui a été purifié par l'alcool. Ces cristaux ont toutes les propriétés de l'hydrate d'essence de térébenthine ou terpine. Même forme cristalline, mêmes valeurs d'angles, même solubilité. Le diisoprène bouil-

lant à la température de 178 degrés se comporte de même et donne le même hydrate cristallisé, $C^{20}H^{20}O^{4} + H^{2}O^{2}$. Cette propriété identifie d'une façon complète les deux carbures d'hydrogène avec le terpilène inactif, qui se trouve dans les produits de l'action des alcalis sur les dichlorhydrates de térébenthène et de citrène.

XXIV. — Sur les dérivés chlorhydriques, bromhydriques et iodhydriques de l'isoprène. Synthèse du caoutchouc.

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. LXXXIX, p. 1117.)

L'acide chlorhydrique sec transforme l'isoprène refroidi à zéro en un monochlorhydrate. Le même acide en solution saturée transforme l'isoprène :

1° En un monochlorhydrate, identique au précédent, bouillant de 85 à 91 degrés, de densité égale à 0,885, fixant à froid deux molécules de brome et donnant par l'oxyde d'argent humide un composé alcoolique, bouillant de 120 à 130 degrés ;

2° Un dichlorhydrate, volatil de 145 à 153 degrés, de densité égale à 1,079 à zéro degré. C'est un isomère du chlorure d'amylène, dont il possède les principales propriétés ;

3° Enfin, un composé fixe possédant la composition centésimale de l'isoprène, mais ayant toutes les propriétés du caoutchouc : son élasticité particulière, sa solubilité et son insolubilité dans les mêmes dissolvants. A la distillation, il reproduit tous les carbures volatils que l'on obtient avec le caoutchouc naturel.

Cette réaction paraît importante à l'auteur, d'abord en montrant la transformation d'un carbure volatil avant 50 degrés en un carbure fixe, très répandu dans la nature, ensuite par la multiplicité des produits que l'on peut obtenir en variant les condi-

tions de la polymérisation de ce carbure, qui, ainsi que M. Berthelot l'avait annoncé, paraît être le générateur des carbures de la série térébenthénique et des polymères qui s'y rattachent. Depuis ces recherches, M. Tilden, en répétant les mêmes essais sur un carbure $C^{20}H^{8}$ obtenu par l'action de la chaleur sur la térébenthine, a obtenu des résultats identiques.

L'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique fournissent des dérivés analogues.

XXV. — Transformation du valérylène en cymène.

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, 1880.)

Cette transformation a été effectuée par l'action de l'acide sulfurique dans des conditions où l'essence de térébenthine fournit le cymène. Le cymène a été caractérisé à l'état de sulfocyménate de baryte.

XXVI. — Action de l'acide sulfurique sur l'acide tartrique.

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. LXXXIX, p. 99.)

L'acide sulfurique mélangé d'anhydride agit à basse température sur l'acide tartrique en donnant un dégagement gazeux formé d'oxyde de carbone mélangé de 1/5 de gaz sulfureux et d'un peu de gaz carbonique. Les produits de la réaction, saturés par la baryte pour enlever l'acide sulfurique, donnent, indépendamment des anhydrides, de l'acide tartrique en petite quantité, une notable proportion de glycolate de baryte et aussi de pyrurate; ces sels ont été transformés en sels calcaires caractéris-

tiques. La production nouvelle d'acide glycolique s'explique d'ailleurs très facilement, étant admise la structure de l'acide tartrique.

XXVII. — **Action de l'acide sulfurique fumant sur l'amylène bromé.**

(Comptes rendus, t. LXXXXIII, 1880.)

L'acide sulfurique déplace le bromure de l'amylène bromé à l'état d'acide bromhydrique ; le produit traité par l'eau à l'ébullition donne un produit acétonique $C^{10}H^{10}O^{2}$ et non pas un composé à fonction alcoolique. La molécule se scinde par l'action oxydante de l'oxyde d'argent à chaud, en donnant un acide renfermant moins de carbone.

XXVIII. — **Sur les dérivés chlorés de la strychnine.**

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, 1880? En collaboration avec M. Ch. Richet.)

Les auteurs font connaître un moyen rapide d'obtention de l'hydrostrychnine, déjà préparée par MM. Elard et Gall, en dissolvant à chaud la strychnine dans une solution alcoolique de potasse. Ils font connaître différentes réactions colorées de cette base. Enfin par l'action du chlore ils ont pu, isoler divers degrés de chloruration de la strychnine et montrer que ces dérivés possèdent comme la strychnine la propriété de se transformer facilement en hydrostrychnines chlorées.

XXIX. — **Sur le glycol éthylique. Sa préparation, sa cristallisation.**

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. C, p. 452, 1885.)

Le glycol très pur préparé par le bromure d'éthylène et le carbonate de potasse se solidifie quand on le place dans une enceinte refroidie par la volatilisation rapide du chlorure de méthyle. La masse se prend de —25 à —13 degrés suivant la pureté; le thermomètre remonte pendant la solidification à —11°,5. Il suffit de placer une parcelle du produit solidifié dans du glycol refroidi dans un mélange de glace et de sel, pour en déterminer la solidification sous forme de volumineux cristaux analogues à ceux de la glycérine. La présence de traces d'eau dans le glycol en abaisse considérablement le point de solidification.

XXX. — **Sur le glycol monochlorhydrique.**

(Comptes rendus, t. C, p. 453, 1885.)

La préparation du glycol monochlorhydrique se fait plus facilement en saturant de gaz acide le glycol brut aqueux. A la distillation, il passe à la température fixe de 107 degrés un mélange complexe, $2\ C^4H^5ClO^2 + HCl + 8\ H^2O^2$, représentant la moitié environ du glycol total. A 128 degrés passe le glycol chlorhydrique pur enfin distillé.

XXXI. — **Sur l'essence de citron.**

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. CI, p. 383, 1885. En collaboration avec M. J. Lafont)

En distillant dans le vide cette essence, les auteurs ont pu la séparer en différentes fractions qui toutes, par l'action du gaz

chlorhydrique, donnent surtout du dichlorhydrate, mais aussi un peu de monochlorhydrate solide, camphre artificiel, lévogyre et de pouvoir rotatoire variant suivant le point d'ébullition de l'essence. Ceci semble indiquer la présence dans cette essence, outre le citrène dextrogyre, d'un ou plusieurs térébenthènes lévogyres bouillant 20 degrés au-dessous, les monochlorhydrates extraits des diverses fractions n'ayant pas tous le même pouvoir rotatoire et ce pouvoir étant toujours moins élevé que celui du monochlorhydrate de térébenthène français. Depuis, les auteurs ont pu, d'un abondant échantillon d'essence d'origine certaine, extraire un térébenthène légèrement lévogyre.

XXXII. — **Sur la transformation de l'essence de térébenthine en un terpilène actif.**

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. CII, p. 50.)

L'essence de térébenthine française à point d'ébullition fixe, de 155 à 157 degrés, est traitée en solution acétique par l'acide chromique, afin d'obtenir des composés oxygénés dérivés du térébenthène. Malgré la proportion d'oxygène fourni par CrO^3, la plus grande partie de l'essence échappe à l'action oxydante, mais le carbure est profondément modifié. On constate la formation d'un peu de camphène, une production notable d'un carbure terpilénique complètement différent du térébenthène par ses propriétés physiques et ses propriétés chimiques. De plus une portion de ce terpilène à pouvoir rotatoire élevé est partiellement brûlée pour donner du cymène.

XXXIII. — **Sur une nouvelle synthèse d'un bornéol inactif.**

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. CII, p. 171.)

La synthèse du bornéol avait déjà été faite par M. Berthelot et par M. Baubigny, mais en prenant comme point de départ le camphre des Laurinées. Dans cette étude on a réussi à obtenir par l'action de $C^4H^4O^4$ le térébène (camphène inactif), un acétate de camphène qui, par saponification avec les alcalis, donne naissance à un alcool possédant toutes les propriétés chimiques et physiques, au pouvoir rotatoire près, du camphre de Bornéo. C'est donc une nouvelle synthèse du bornéol que l'on a faite, en prenant un carbure comme point de départ, en même temps que l'on montre la possibilité de combinaison d'un carbure camphénique avec un acide organique.

XXXIV. — **Sur l'action de l'acide acétique sur l'essence de térébenthine.**

(En collaboration avec M. J. Lafont. Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. CII, p. 318.)

L'essence de térébenthine dissoute dans l'acide acétique en laissant ainsi la solution à la température ambiante pendant un temps assez long, six mois, éprouve des changements. La majeure partie n'est pour ainsi dire pas attaquée, mais une portion subit une transformation moléculaire et donne un isomère, un *terpilène*, dont les propriétés physiques et chimiques, différentes de celles du carbure primitif, ne permettent pas la confusion avec ce dernier. Il bout 20 degrés plus haut et a une

odeur citronnée. En même temps l'acide acétique se combine avec les carbures en présence pour donner des acétates dont les propriétés sont complètement différentes.

En réalité, l'action à froid de l'acide acétique sur l'essence de térébenthine qui, au premier abord, pouvait sembler peu énergique, n'en donne pas moins naissance à un carbure nouveau, un *terpilène lévogyre* à pouvoir rotatoire élevé, et à la combinaison de l'acide avec ce terpilène et avec le térébenthène primitif.

XXXV. — Formation d'alcools monoatomiques dérivés de l'essence de térébenthine.

(En collaboration avec M. J. Lafont. Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. CII, p. 433.)

La saponification potassique des acétates dont il est parlé plus haut démontre d'une manière très nette que ces acétates ne sont pas identiques. On obtient en effet plusieurs hydrates $C^{20}H^{18}O^{2}$ isomériques, dont l'un fortement lévogyre, visqueux, correspond au terpilène, que les auteurs ont dénommé terpilénol. Il se combine avec lui pour donner le dichlorhydrate $C^{20}H^{16}$,2 HCl, identique avec le chlorhydrate de citrène. Les acétates à point d'ébullition plus bas fournissent deux camphénoles à pouvoirs rotatoires différents ; l'un est dextrogyre, l'autre lévogyre, mais les camphres que l'on prépare par leur oxydation sont tous lévogyres.

XXXVI. — **Sur la synthèse d'un terpilénol inactif.**

(En collaboration avec M. J. Lafont. Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. CII, p. 1555.)

Pour apporter une confirmation nouvelle au parallélisme des deux séries isomériques, la série camphénique et la série terpilénique, les auteurs ont essayé d'obtenir le terpilénol en partant d'un carbure terpilénique. L'action à 100 degrés de $C^4H^4O^4$ sur la caoutchine, carbure terpilénique $C^{20}H^{16}$ retiré du caoutchouc par distillation sèche, a fourni un acétate qui, par saponification, a donné un terpilénol inactif $C^{20}H^{18}O^2$ isomérique avec le camphénol inactif dérivé du térébène. La quantité obtenue de cet alcool a été suffisante pour permettre de le purifier, de manière à le faire cristalliser. Plusieurs expérimentateurs avaient signalé la formation d'hydrates dont les propriétés étaient voisines de celles des terpinols, mais jusque-là personne ne les avait obtenus à l'état cristallisé ; d'ailleurs ces substances étaient le plus souvent des mélanges, souvent très complexes, de bornéols, de terpilénols, etc., ainsi que les auteurs l'ont vérifié depuis pour un certain nombre d'entre eux.

XXXVII. — **Sur le camphène actif et l'éthyl bornéol.**

(En collaboration avec M. J. Lafont. Comptes rendus Acad. sciences, t. CIV, p. 693.)

M. Berthelot avait montré l'influence que la chaleur et divers composés chimiques exercent sur les pouvoirs rotatoires des carbures camphéniques. Cette note apporte une nouvelle confirmation relative surtout à l'action de la chaleur. En effet, en faisant

agir à *150 degrés seulement* l'acétate de potasse desséché en solution alcoolique sur le monochlorhydrate de térébenthène, on a obtenu un camphène lévogyre de pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = -80°,37'$ plus élevé que ceux que l'on avait eus dans les expériences antérieures.

La production du camphène, dans ces conditions, s'accompagne de formation d'éthylate de camphène, composé liquide bouillant vers 208 degrés, possédant un pouvoir dextrogyre $(\alpha)_D = +26°,3'$.

XXXVIII. — **Sur le terpinol.**

(En collaboration avec M. Voiry. Comptes rendus Acad. sciences, t. CIV, p. 996.)

On a confondu et réuni longtemps sous le nom de terpinol des produits divers, provenant soit de la déshydratation partielle de la terpine par les acides minéraux très étendus, soit de l'action des alcalis en présence de l'alcool sur les dichlorhydrates ou dibromhydrates de terpilène.

Dans cette note on reprend l'étude du terpinol primitif de Wiggers et List obtenu en faisant agir à l'ébullition l'acide sulfurique au millième sur la terpine. Par le fractionnement, le produit huileux se sépare en deux portions; l'une bouillant à 218 degrés, qui cristallise presque en totalité à basse température lorsqu'on l'amorce avec un cristal de terpilénol de la caoutchine, et que les autres propriétés du reste rapprochent de ce terpilénol, l'autre distillant de 170 à 176 degrés, constitué par un mélange d'un carbure terpilénique et d'un composé oxygéné à point d'ébullition voisin.

XXXIX. — Action de l'acide sulfurique sur l'essence de térébenthine.

(En collaboration avec M. J. Lafont. Comptes rendus Acad. sciences, t. CV, p. 1177.)

Cette réaction avait déjà été étudiée par Deville et Riban, qui avaient obtenu un carbure nouveau, le térébène, qui a été dans la suite reconnu pour du camphène impur par MM. Armstrong et Tilden.

L'action de l'acide sulfurique sur le térébenthène donne naissance à une combinaison de carbure et d'acide sulfurique qui, sous l'influence de la chaleur, se décompose avec un abondant dégagement de gaz sulfureux, et ce n'est que de ce produit de décomposition que les auteurs ont pu retirer le camphène. Cette combinaison du reste est mise en évidence par les réactions suivantes : le produit brut de la réaction sulfurique ne se combine pas à froid avec la potasse, tandis que le chauffage à 150 degrés avec la potasse alcoolique permet d'obtenir un sel de potasse contenant du soufre provenant du dédoublement d'un composé neutre de la famille des sulfonés.

De plus, lorsqu'on emploie, comme l'avait fait Deville, une quantité insuffisante d'acide, on constate que les seuls produits formés en même temps que les sulfures sont une quantité notable de terpilène renfermant très peu de cymène et des polymères.

C'est la destruction par la chaleur des sulfures qui donne naissance au térébène ou camphène inactif et au cymène, signalés précédemment. Dans cette même action il se forme encore de petites quantités de bornéol ou camphénol gauche $C^{20}H^{18}O^{2}$ et d'isobornéol droit.

XXXX. — Sur l'essence d'aspic.

(En collaboration avec M. Voiry. Comptes rendus Acad. sc., t. CVI, p. 551.)

La composition exacte des essences végétales est loin d'être connue, quoique la détermination de cette composition ait déjà donné lieu à plusieurs travaux. Aussi les auteurs n'ont-ils pas hésité, ayant à leur disposition un échantillon important et d'origine sûre d'essence d'aspic, à entreprendre cette étude. La distillation fractionnée la sépare en plusieurs fractions ; celles qui passent avant 190 degrés font l'objet de cette note. Les produits caractérisés sont :

1° De 155 à 160 degrés un carbure térébenthénique, dextrogyre, donnant un monochlorhydrate solide légèrement lévogyre $(\alpha)_D = -1°,54'$.

2° De 176 à 180 degrés, un produit abondant que l'on a identifié avec l'eucalyptol ou le cinéol $C^{20}H^{18}O^{2}$ de Wœlchel, composé signalé dans d'autres essences, celles d'eucalyptus, de cajeput, mais non encore indiqué dans l'essence d'aspic. Pour rappeler son origine les auteurs le nomment *spicol*.

XXXXI. — Sur le terpinol, reproduction artificielle de l'eucalyptol ou terpane.

(En collaboration avec M. Voiry. Comptes rendus Acad. sc., t. CVI, p. 663.)

L'étude plus approfondie de la portion bouillante de 172 à 176 degrés, dans le terpinol de Wiggers et List, fait l'objet de cette note. Cette fraction, avait-on dit précédemment, est constituée par un mélange d'un carbure terpilénique et d'un composé oxygéné ayant un point d'ébullition voisin. L'action prolongée

de l'acide chlorydrique sur ce mélange, en refroidissant énergiquement, donne en effet du dichlorhydrate de terpilène et le composé $2(C^{20}H^{18}O^{2})HCl$. Ce dernier se décompose facilement au contact de l'eau glacée en régénérant l'hydrate $C^{20}H^{18}O^{2}$ bouillant vers 174 degrés, ce qui permet de l'isoler du dichlorhydrate de terpilène. Après plusieurs cristallisations on a reconnu son identité avec le cynéol, ou eucalyptol, ou terpinol. Pour désigner ce composé les auteurs proposent le nom de *terpane*.

En résumé le terpinol de Wiggers et List est un mélange d'un *carbure terpilénique*, de *terpane*, ces deux corps en faible proportion, et de *terpilenol* pour la majeure partie.

XXXXII. — Sur le terpinol et l'éthylterpinol.

(En collaboration avec M. Voiry. Comptes rendus Acad. sc., t. CVI, p. 1359.)

Le terpinol, dont on s'occupe dans cette note, est obtenu par l'action de la potasse alcoolique sur le chlorhydrate de terpilène.

Sa composition diffère très notablement de celle du terpinol de Wiggers et List.

Le liquide huileux obtenu se sépare par fractionnement en deux portions sans produits intermédiaires. La première, abondante, formée des deux tiers de la masse totale, est constituée par un carbure terpilénique bouillant de 175 à 180 degrés, ne renfermant pas de trace de terpane ; la deuxième, distillant vers 218 degrés, est un dérivé éthyle du terpilène $C^{20}H^{16}(C^{4}H^{6}O^{2})$, ainsi que le montrent ses propriétés, notamment l'action de l'acide chlorhydrique à 100 degrés qui le dédouble en chlorure d'éthyle et en dichlorhydrate de terpilène.

C'est de l'éthylterpinol.

XXXIII. — **Transformation du terpilène en un menthène.**

(En collaboration avec M. J. Lafont. Comptes rendus Acad. sc., t. CVII, p. 916.)

L'hydrogénation du terpilène $C^{20}H^{16}$ par voie indirecte a donné un carbure $C^{20}H^{18}$, que l'acide chlorhydrique à 100 degrés a transformé en chlorhydrate $C^{20}H^{18}HCl$, ayant des propriétés identiques à celles de l'éther mentholchlorhydrique obtenu par M. Oppenheim avec le menthol $C^{20}H^{20}O^{2}$.

L'opération a été faite de la manière suivante : Action à 100 degrés d'une solution concentrée de HI sur la terpine. Il se forme du diterpilène, qui fixe de l'iode et un iodhydrate $C^{20}H^{18}HI$. La séparation en nature de ces deux corps n'est pas possible à cause de la décomposition facile de l'éther iodhydrique. En traitant la masse brute débarrassée de l'iode et de HI en excès, par l'acétate de potasse en solution alcoolique à 100 degrés, on régénère les carbures $C^{20}H^{18}$ et $C^{40}H^{32}$ que la distillation sépare.

XXXIV. — **Action de l'acide benzoïque sur l'essence de térébenthine.**

(En collaboration avec M. J. Lafont. Comptes rendus Acad. sc., t. CXIII, p. 551.)

L'acide benzoïque est mis en présence de l'essence de térébenthine à 150 degrés pendant cinquante heures. Il se produit dans ces conditions des réactions importantes.

L'acide benzoïque se combine au carbure modifié ou non modifié. Après s'être débarrassé de l'excès d'acide, on a isolé :

1° Un peu de camphène à faible pouvoir rotatoire;

2° Du terpilène également à faible pouvoir rotatoire;

3° Des benzoates isomériques $C^{20}H^{16}(C^{14}H^{6}O^{4})$.

Les carbures formant les deux premières portions proviennent de la décomposition de benzoates par la chaleur.

Il ne se forme pas à cette température de benzoate terpilénique ou tout au moins, si ce composé se produit, il se détruit dans les conditions mêmes de sa formation en acide et terpilène $C^{20}H^{16}$, bouillant à 175 degrés. La saponification des benzoates isomériques par la potasse alcoolique donne du bornéol ou camphénol lévogyre $C^{20}H^{18}O^{2}$ bouillant à 212 degrés, fusible à 193 degrés et un isobornéol dextrogyre, bouillant à 198 degrés et fusible vers 47 degrés, que l'on arrive à séparer par de nombreuses distillations.

Le bornéol lévogyre a un pouvoir rotatoire variable suivant la durée de la chauffe, voisin de — 32 degrés. C'est pour la plus grande partie un bornéol identique à celui d'un gaï mélangé d'un peu de bornéol ordinaire qui en diminue légèrement le pouvoir rotatoire. Oxydé, il fournit un camphre lévogyre formé surtout d'un produit identique au camphre de matricaire donnant une oxyme identique. L'isobornéol oxydé de même fournit un produit liquide bouillant vers 190 degrés, c'est-à-dire 14 degrés plus bas que le camphre lévogyre, se solidifiant vers — 20 degrés en paillettes nacrées et capable comme le camphre, dont il présente la composition centésimale, avec l'hydroxylamine.

XXXXV. — Action de l'acide acétique sur l'essence de térébenthine française et sur divers carbures isomériques. Synthèse de bornéols et de terpilénols.

(Annales de chim. et de phys., 6e série, t. IX, p. 507.)

XXXXVI. — Sur le terpinol.

(Annales de chim. et phys., 6e série, t. XI, p. 562.)

XXXXVII. — Action de la chaleur et de l'acide acétique sur l'essence de térébenthine française.

(Annales de chim. et phys., 6e série, t. XVI, p. 236.)

XXXXVIII. — Sur les terpinols et le terpane.

(Annales de chim. et phys., 6e série, t. XVI, p. 251.)

Ces quatre mémoires renferment, indépendamment des résultats précédemment indiqués dans les notes relatives à l'essence de térébenthine, un grand nombre de faits nouveaux relatifs à la synthèse des camphres, des bornéols et de leurs isomères, corps qui paraissent exister dans un grand nombre d'essences naturelles, mais qui avaient échappé jusqu'à ce jour aux recherches des chimistes en raison de leur multiplicité et de la difficulté de les séparer des mélanges complexes dans lesquels ils se trouvaient.

AUTRES PUBLICATIONS

Histoire générale des matières albuminoïdes.

(Thèse concours agrégation, Paris, décembre 1872.)

Histoire du carbone et de ses composés binaires.

(Thèse concours agrégation, École de pharmacie, Paris, 1874.)

Formulaire magistral de A. Bouchardat.

27e, 28e et 29e éditions revues et augmentées.

Imprimeries réunies, rue Mignon, 2, Paris. — 8291.